

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-004806

(43)Date of publication of application : 09.01.1990

---

(51)Int.Cl. C08F 8/32  
// C08F222/40

---

(21)Application number : 63-155761 (71)Applicant : MITSUBISHI  
MONSANTO CHEM  
CO

(22)Date of filing : 23.06.1988 (72)Inventor : OSHIDA TAKAHIRO  
KAJIWARA TAKEYO

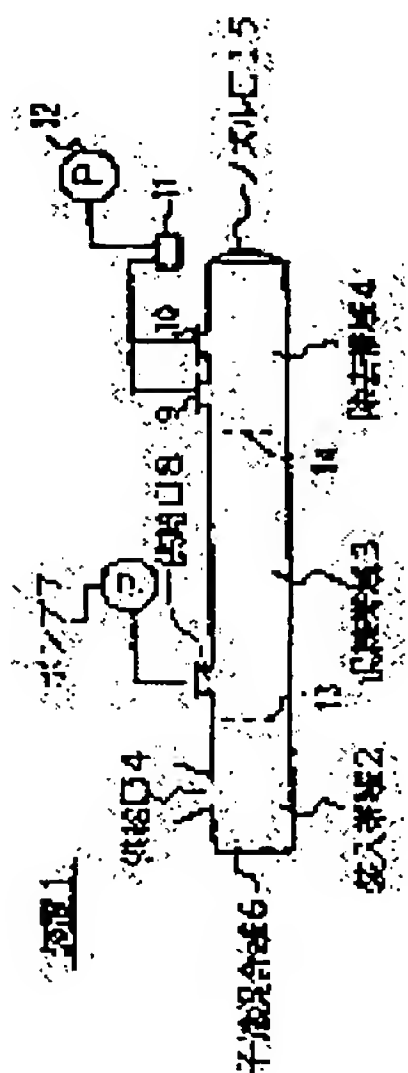
---

## (54) PRODUCTION OF IMIDATED COPOLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To enable continuous production in a non-aqueous system composed of one step process by kneading a copolymer of maleic anhydride, an aromatic vinyl compound and another comonomer with an imidation agent under heating and a specified pressure for imidation and removing by-products and unreacted substances.

CONSTITUTION: A raw copolymer composed of maleic anhydride, an aromatic vinyl compound and  $\geq 1$  other unsaturated compounds as necessary is



charged from a charging opening 5 of a unit 1 such as a same directionally rotating perfect interlocking type screw biaxial extruder into a charging zone 2 and mixed in a premixing zone 6. The resultant mixture is then transferred through a seal element 13 to a mixing zone 3, kneaded with an imidation agent charged from a charging opening 8 under  $\geq 10\text{kg/cm}^2$  press-in pressure by a pump 7 for  $\geq 2$  minutes under heating for imidation and subsequently transferred through a seal element 14 to a removing zone 4. By-products and unreacted substances are removed from vent openings 9 and 10 while keeping the system in a reduced pressure state using a vacuum pump 12 and trapped into a trap 11. The resultant copolymer after removing the by-products and the unreacted substances

is extruded from a die 15, thus obtaining the objective imidated copolymer.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-4806

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 平成2年(1990)1月9日  
C 08 F 8/32 MHL 7311-4 J  
// C 08 F 222/40 MNE 8620-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全8頁)

⑭ 発明の名称 イミド化共重合体の製造方法

⑰ 特 願 昭63-155761

⑱ 出 願 昭63(1988)6月23日

⑲ 発 明 者 押 田 孝 博 三重県四日市市東邦町1番地 三菱モンサント化成株式会  
社四日市研究所内

⑲ 発 明 者 梶 原 健 世 三重県四日市市東邦町1番地 三菱モンサント化成株式会  
社四日市研究所内

⑲ 出 願 人 三菱モンサント化成株 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号  
式会社

⑲ 代 理 人 弁理士 佐藤 一雄 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

イミド化共重合体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. マレイミド若しくはN-置換マレイミドと、ビニル芳香族化合物と、所望に応じて他の1種以上の不飽和化合物とからなる共重合体を製造する方法であって、

無水マレイン酸と、ビニル芳香族化合物と、所望に応じて他の1種以上の不飽和化合物とからなる原料共重合体を、10 kg/cm<sup>2</sup>以上の圧力および加熱下で、イミド化剤と少なくとも2分間混練してイミド化する第一工程、

イミド化された共重合体から、副生物および未反応物を除去する第二工程、を含むことを特徴とするイミド化共重合体の製造方法。

2. 第一工程を、

連続的若しくは間欠的に、装入帯域に該原料共重合体を装入し、

装入帯域に連通する混練帯域に、原料共重合体を搬送すると共に、10 kg/cm<sup>2</sup>以上の圧入圧力を保持してイミド化剤を装入し、原料共重合体とイミド化剤とを加熱下で混練してイミド化する工程より構成し、

第二工程を、

混練帯域に連通する除去帯域に、イミド化共重合体を搬送して、イミド化された共重合体から、減圧下で副生物および未反応物を除去する工程より構成し、

連続的にイミド化共重合体を製造する請求項1記載の製造方法。

3. 連続混練が、同方向回転完全噛合型スクリュ2軸押出機である請求項1または2記載の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### [産業上の利用分野]

この発明は、マレイミド若しくはN-置換マレイミドと、ビニル芳香族化合物と、所望に応じて他の1種以上の不飽和化合物とからなるイミド化共重合体を製造する方法に関する。

#### [従来の技術]

無水マレイン酸と、ビニル芳香族化合物と、他の不飽和化合物とからなる共重合体、特に無水マレイン酸-スチレン-アクリロニトリル共重合体(SMA樹脂)は、高い熱変形温度を有して良好な耐熱性を示し、また、SMA樹脂は、スチレン-アクリロニトリル共重合体(AS樹脂)やスチレン-アクリロニトリル-ゴム弾性体グラフト共重合体(ABS樹脂)などと優れた相溶性を有する。従って、SMA樹脂は、AS樹脂および/またはABS樹脂などとブレンドして、AS樹脂などの耐熱性および耐溶剤性を改良するために用いられている。

しかしながら、SMA樹脂、AS樹脂および/

#### [発明が解決しようとする課題]

しかしながら、従来の水性懸濁状態でイミド化する方法では、バッチ方式であり、工業的規模での生産に必ずしも有効ではなく、懸濁水中にアミン類が溶存して臭気などにより取り扱いの上で問題が多い。また、押出機中で熔融混練してイミド化する方法では、非水系の1段階の連続製造プロセスであり、製造コストの低減を図ることができるものの、イミド化反応時間が比較的に長いために、得られる樹脂の分子量が低くなり、添加するアミン類の量が無水マレイン酸残基含量の2~3倍量であることから、未反応アミン類が多量に残り、しかも未反応物を分離再生する複雑な工程を必須とする。また、アミン類の添加および混練工程で酸素を完全に排除し、窒素或いは不活性ガス雰囲気下で行わねばならない。

この発明は上述の背景に基づきなされたものであり、その目的とするところは、耐熱性および耐高温安定性を有する高分子量のイミド化共重合体を、非水系の1段階で連続的に経済的に製造する

またはABS樹脂などとのブレンド樹脂は、高温、特に230℃以上に加熱すると、着色や発泡を起こし、また重量減少や架橋反応などを示すので、成形に際して230℃に加熱する必要のある射出成形用材料として用いることは難しい。

これに対して、種々の提案がなされている。例えば、SMA樹脂などの無水マレイン酸-ビニル芳香族化合物-他の不飽和化合物共重合体に、フェノール系、アミン系、リン系などの酸化防止剤を添加する方法、水性懸濁状態でSMA樹脂などに含まれる無水マレイン酸残基を、アミン類でイミド化する方法(特開昭57-98535、特開昭57-13213)、押出機などによりSMA樹脂などを加熱溶融させた状態で、アミン類と混練してイミド化する方法(特公昭61-26924)などがある。このうち、リン系などの酸化防止剤添加法より得られた樹脂では、満足すべき高温安定性を得ることができないが、イミド化法により得られたイミド化共重合体は、優れた高温安定性を示す。

ことができ、しかも、未反応アミンを低減させる方法を提供することである。

#### [課題を解決するための手段]

本発明者らは、上述の課題を解決すべく種々の試験研究を行った結果、原料共重合体を高い圧力下でイミド化剤と所定時間混練してイミド化すれば、この発明の目的達成に有効であるとの知見を得、この発明を完成するに至った。

すなわち、この発明のイミド化共重合体の製造方法は、下記二つの工程を含む、マレイミド若しくはN-置換マレイミドと、ビニル芳香族化合物と、所望に応じて他の1種以上の不飽和化合物とからなるイミド化共重合体を製造する方法である。

(a) 無水マレイン酸と、ビニル芳香族化合物と、所望に応じて他の1種以上の不飽和化合物とからなる原料共重合体を、10kg/cm<sup>2</sup>以上の圧力および加熱下で、イミド化剤と少なくとも2分間混練してイミド化する第一工程

(b) イミド化された共重合体から、副生物および未反応物を除去する第二工程

この発明の方法はバッチ式で実施できるが、この発明の好ましい態様において、更に、次の工程からなる連続的にイミド化共重合体を製造することができる。

第一工程を、

(a-1) 連続的若しくは間欠的に、装入帯域に原料共重合体を装入する工程

(a-2) 装入帯域に連通する混練帯域に、原料共重合体を搬送すると共に、10 kg/cm<sup>2</sup>以上の圧入圧力を保持してイミド化剤を装入し、原料共重合体とイミド化剤とを加熱下で混練してイミド化する工程

とより構成し、第二工程を、

(b') 混練帯域に連通する除去帯域に、イミド化共重合体を搬送して、イミド化された共重合体から、減圧下で副生物および未反応物を除去する工程

より構成する。

この発明の好ましい別の態様において、連続混練を、同方向回転完全嚙合型スクリュ2軸押出機

を用いて行うことができる。

以下、この発明をより詳細に説明する。

この発明のイミド化共重合体の製造方法は、少なくとも次の二つの工程を含む。

(a) 無水マレイン酸と、ビニル芳香族化合物と、所望の応じて他の1種以上の不飽和化合物とからなる原料共重合体を、10 kg/cm<sup>2</sup>以上の圧力および加熱下で、イミド化剤と少なくとも2分間混練してイミド化する第一工程

(b) イミド化された共重合体から、副生物および未反応物を除去する第二工程

この発明で用いられる原料共重合体は、少なくとも、無水マレイン酸とビニル芳香族化合物とからなる。

原料共重合体中のビニル芳香族化合物には、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、*t*-ブチルスチレン、ハロゲン化スチレン、またはこれらの混合物がある。この発明において好ましいビニル芳香族化合物は、スチレンである。

原料共重合体の共重合成分として、無水マレイン酸およびビニル芳香族化合物以外に、所望により1種以上の不飽和化合物を含めることができる。その様な化合物として、具体的には、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルなど、およびこれらの混合物がある。

原料共重合体には、共重合成分以外に、通常の種々の添加剤を配合することができる。原料共重合体を得る方法は、通常の重合方法により得ることができる他、市販の無水マレイン酸含有の共重合体(SMA樹脂)より入手してもよい。

原料共重合体中の無水マレイン酸含有量は、10重量%~40重量%の範囲が望ましい。これは、10重量%未満では、耐熱性の高いものが望めず、10重量%未満の原料共重合体は高温安定性が悪くなく、故えてイミド化する意味が少ないからであり、他方、40重量%を超えると、原料共重合体の加熱溶解にかなりの高温度を要し、色調の良好なイミド化物が得られず、更に、イミド

化効率が低下するからである。

この発明において、原料共重合体と混練されるイミド化剤とは、無水マレイン酸残基または無水マレイン酸誘導体残基と反応して、その残基部分をイミド化するものである。

イミド化剤としては、アンモニアガス、アンモニア水その他、第1級アミン、第2級アミン、およびこれらの溶液、並びにこれらの混合物がある。

この発明で用いられるアミンとして、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、*s*-ブチルアミン、1,2-ジメチルプロピルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、オクチルアミン、ステアリルアミンなどの脂肪族アミン、アニリン、オルトトルイジン、2,4,6-トリクロロアニリン、4-ニトロ-2-トルイジン、 $\alpha$ -ナフチルアミン、 $\beta$ -ナフチルアミン、2-メトキシアニリン、4-メトキシアニリン、2-エトキシアニリン、4-エトキシアニリンなどの芳香族アニリンなどがある。上記の



イミド化剤に、イミド化触媒としてトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、N, N-ジメチルアニリンなどの第3級アミンを組合わせてもよい。

この発明の方法において、原料共重合体は、10 kg/cm<sup>2</sup>以上の圧力および加熱下で、イミド化剤と混練されてイミド化される。

原料共重合体をイミド化する第一工程における温度は、原料共重合体の熔融粘度、およびイミド化効率を考慮して適宜選択することが望ましく、通常200℃以上270℃以下の範囲である。これは、270℃を超すと、原料共重合体の分子量が低下し、イミド化反応が可逆的であることから逆反応の比率が高まり、イミド化効率が低下するからである。

この発明における第一工程で、原料共重合体をイミド化する際の圧力は、10 kg/cm<sup>2</sup>以上に保持される。この保持は、イミド化剤またはその容体の仕込圧力を10 kg/cm<sup>2</sup>以上に維持することによって達成できる。これは、圧力が10 kg/cm<sup>2</sup>未満

して、同時にさらに加熱して実施することができる。真空を適用する場合には、真空度を、例えば、50～200 Torrとすることができる。

この発明によるイミド化共重合体の製造方法を、添付図面を参照してより詳細に説明する。

第1図は、この発明に基づくイミド化共重合体の連続製造方法を実施するための装置を概略的に示す。

この装置1は、同方向回転完全噛合型スクリュ2軸押出機であり、原料共重合体の装入帯域2と、装入帯域2に連通する混練帯域3と、混練帯域3に連通する除去帯域5とから主に構成されている。

装入帯域2には、原料共重合体の供給口5と、予備混合域6とがあり、混練帯域3には、イミド化剤を圧入するポンプ7と、このポンプ7に接続したイミド化剤供給口8とが備えられ、更に、装入帯域2と混練帯域3との間、および混練帯域3と除去帯域4との間に、所望のイミド化圧力を維持するためのシールエレメント13および14が配設されている。除去帯域4には、ベント口9お

では混練領域内でイミド化剤が気化して、溶融した原料共重合体内に入らず混練効率が低下し、ひいては所望のイミド化効率が達成されないからである。

この発明の製造方法において、加熱混練する時間は、少なくとも2分間、好ましくは、2～5分間、より好ましくは、2分30秒～5分間である。これは、5分間を超えると、200℃以上の高温では共重合体の分子量が低下すると共に生産効率も低下し、2分間未満では混練効率が低下し、高いイミド化効率が達成されないからである。

この発明のイミド化共重合体の製造方法では、第一工程で原料共重合体をイミド化した後に、第二工程でイミド化された共重合体から、副生物および未反応物を除去する。

副生物および未反応物の除去の方法は、イミド化された共重合体に含まれる副生物および未反応物の種類に応じて、通常の技術を用いて実施することができる。例えば、イミド化された共重合体を溶融状態とし、これに減圧若しくは真空を適用

および10が設けられ、ベント口はトラップ11を介して真空ポンプ12に接続されている。除去帯域4の出口にはノズル口(ダイ)15が設けられている。

この装置を用いた態様の使用を、次いで示す。

先ず、連続的若しくは間欠的に、供給口5から装入帯域2に原料共重合体を装入し、予備混合域6で混合する。装入帯域2から送出された原料共重合体はシールエレメント13を通過して混練帯域3に移送される。

混練帯域3には、ポンプ7により、供給口8を介してイミド化剤が10 kg/cm<sup>2</sup>以上の圧入圧力で装入される。混練帯域3では、搬送された原料共重合体と装入されたイミド化剤とが、加熱下で混練される。この加熱混練によりイミド化される。

次いで、混練帯域3から送出されたイミド化共重合体はシールエレメント14を通過して除去帯域4に移送される。除去帯域4では、真空ポンプ12により減圧状態に維持され、ベント口9および10を介して副生物である水および未反応物の

アミン化合物などが、トラップ11に捕捉される。

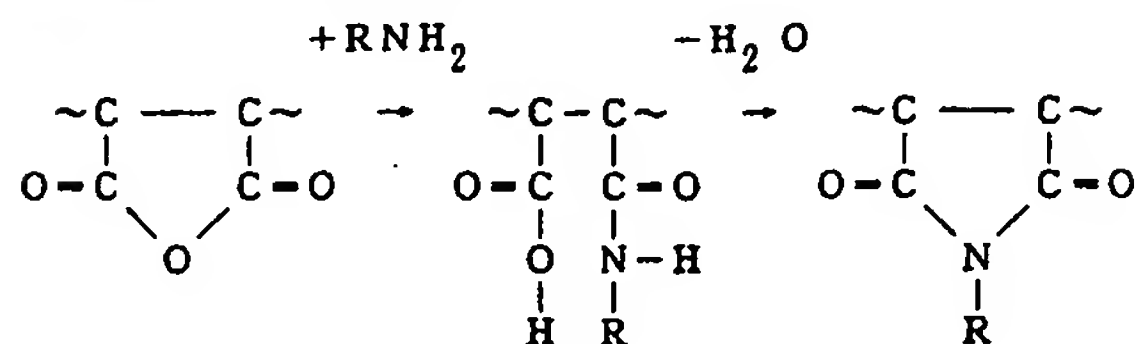
副生物および未反応物が除去されたイミド化共重合体は、ノズル口(ダイ)15から連続的に押出される。

この発明では、上記の連続式装置例以外に、種々の装置を用いて実施することができる。例えば、単軸押出機、噛合型スクリュ2軸押出機、非噛合型スクリュ2軸押出機などの各種の押出機、変形スクリュおよびバレルタイプのコニーダーあるいは非スクリュタイプのラム押出機など連続式装置および種々のバッチ式装置がある。好ましい実施可能な装置としては、同方向回転完全噛合型スクリュ2軸押出機がある。これは、混練効果が高く、かつ停滞がなく(セルフクリーニング性が高く)均一な混練が可能で、しかも混練領域に圧力を立てさせやすいからである。

#### [作用]

この発明の製造方法において、原料共重合体とイミド化剤との加熱混練に際して、例えば、下記反応式で表す様に、原料共重合体中の無水マレイン

酸残基または無水マレイン酸誘導体残基と、イミド化剤とが反応して、その残基部分をイミド化し、副生物として水が生じる。



(式中、Rは水素、炭化水素基を示す)

この反応を行なう第一工程は、10 kg/cm<sup>2</sup>以上のイミド化剤圧力および加熱下で実施される。そのために、イミド化剤が原料共重合体中に十分に浸透吸収され、原料共重合体のイミド化率を非常に高くすることができる。さらに、イミド化剤の圧力が高いので、他の不要有害成分や雰囲気ガスが押出されるほか、第二工程で副生物および未反応物を除去されるので、良好な性能のイミド化共重合体(またはイミド化樹脂)が得られる。

#### [実施例]

以下にこの発明を実施例および比較例にもとづ

いて更に具体的に説明するが、この発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1

内容積が2ℓの完全混合型の攪拌反応器に、スチレン88.9重量%、メタクリル酸メチル4.0重量%、メチルエチルケトン7.1重量%の合計100重量部に対し、ジ-tert-ブチルパーオキシアセテート0.011重量部を添加した混合液を、2.0 kg/Hrの速度で連続して供給した。

同時に、同じ反応器に約70℃に加熱した無水マレイン酸モノマーを、0.4 kg/Hrの速度で連続的に供給した。

重合温度を150℃にし、重合転化率65重量%まで進行させ、重合反応液を連続して取り出した。

連続して取り出した重合反応液を、直ちに200℃、50 torrの脱揮装置に送り、未反応モノマーおよび溶剤を分離し、ペレット化した。

得られたペレットは、分析の結果、スチレン/無水マレイン酸/メタクリル酸メチルの組成が、重量%で、69/26/5の三元共重合体であった。

第1図に示すような、30 mmの同方向回転完全噛合型スクリュ2軸押出機を用いて、得られた三元共重合体を5 kg/Hrの速度で供給した。

この押出機の混練帯域は、殆どがニーディングディスクから構成され、その両端にシールエレメントが装着されている。溶融樹脂温度を250℃で、混練帯域の滞留時間が約3分になる様にスクリュ回転数を設定した。

イミド化剤としてアニリンを用い、その供給口から1.2 kg/Hrの速度で混練帯域に供給した。このときのアニリン仕込ポンプの吐出圧力は、11 kg/cm<sup>2</sup>であった。

ベント口にはともに、約100 torrの減圧を適用し、そのベント口からの水およびアニリンをトラップに分離回収した。

溶融樹脂はノズルからストランド状にして押出

し、このストランドを水槽で冷却しカットで切断しベレット状とした。

得られたイミド化樹脂は、赤外分光光度計で定量分析した結果、90%のイミド化収率を有していた。得られたイミド化樹脂の物性を第1表に示す。

#### 実施例2

実施例1に記載の例において、熔融樹脂の温度を270℃に変更した外は、同例におけると同様にして、イミド化樹脂を製造した。

得られたイミド化樹脂は、79%のイミド化収率を有していた。得られたイミド化樹脂について、実施例1におけると同様にして物性を評価した。その結果を、第1表に示す。

#### 実施例3

実施例1に記載の例において、イミド化剤として、アニリン（同例におけると同量）のほかに、0.5重量部（共重合体中の無水マレイン酸残基を基準）のN,N-ジメチルドデシルアミン（DMA）を使用した外は、同例におけると同

帯域に供給する方法に代えたほかは、同例におけると同様にしてイミド化樹脂を製造した。

得られたイミド化樹脂は、82%のイミド化収率（アニリン供給量を基準では、98%）を有していた。得られたイミド化樹脂についての物性評価結果を、第1表に示す。

#### 実施例6

内容積が2ℓの完全混合型の攪拌反応器に、スチレン81.7重量%、メチルエチルケトン18.3重量%の合計100重量部に対し、ジ-tert-ブチルパーオキシアセテート0.0096重量部を添加した混合液を、1.11kg/Hrの速度で連続して供給した。

同時に、同じ反応器に約70℃に加熱した無水マレイン酸モノマーを、0.24kg/Hrの速度で連続的に供給した。

重合温度を135℃にし、重合転化率65重量%まで進行させ、重合反応液を連続して取り出した。

連続して取り出した重合反応液を、直ちに

機にして、イミド化樹脂を製造した。

得られたイミド化樹脂は、96%のイミド化収率を有していた。得られたイミド化樹脂についての物性評価結果を、第1表に示す。

#### 実施例4

実施例1に記載の例において、混練帯域両端のシールエレメントをよりタイトなものにし、イミド化剤としてアニリンの替わりに液体アンモニアを約1.2kg/Hrの速度で混練帯域に供給し、このときの仕込ポンプの吐出圧力を15kg/cm<sup>2</sup>とした外は、同例におけると同様にして、イミド化樹脂を製造した。

得られたイミド化樹脂は、94%のイミド化収率を有していた。得られたイミド化樹脂についての物性評価結果を、第1表に示す。

#### 実施例5

実施例1に記載の例において、原料共重合体を、無水マレイン酸/メタクリル酸メチルの組成が、68/25/7の三元共重合体に代え、イミド化剤としてのアニリンを1.0kg/Hrの速度で混練

200℃、50torrの脱揮装置に送り、未反応モノマーおよび溶剤を分離し、ベレット化した。

得られたベレットは、分析の結果、スチレン/無水マレイン酸の組成が、重量%で、69/31の二元共重合体であった。

得られた共重合体から、実施例1におけると同様にしてイミド化樹脂を製造し、試験した。

得られたイミド化樹脂は、92%のイミド化収率を有していた。得られたイミド化樹脂についての物性評価結果を、第1表に示す。

#### 比較例1

実施例1に記載の例において、原料共重合体をイミド化する工程の条件を、30mmの単軸押出機を用い、5kg/Hrの速度で供給し、アニリンの仕込み圧力を1kg/cm<sup>2</sup>、混練時間を約1分間と代えた外は、同例におけると同様にしてイミド化樹脂を製造した。

得られたイミド化樹脂は、29%のイミド化収率を有してゐるにすぎなかった。得られたイミド化樹脂についての物性評価結果を、第1表に示す。



## 比較例 2

実施例 1 に記載の例において、混練帯域両端のシールエレメントをより弛め、アニリンの仕込圧力を 6 kg/cm<sup>2</sup> と代えた外は、同例におけると同様にしてイミド化樹脂を製造した。得られたイミド化樹脂は、58% のイミド化収率を有してゐるにすぎなかった。得られたイミド化樹脂についての物性評価結果を、第 1 表に示す。

## 比較例 3

実施例 1 に記載の例において、原料共重合体を、無水マレイン酸/メタクリル酸メチルの組成が、68/25/7 の三元共重合体に代え、混練帯域での滞留時間を約 1.5 分間と代えた外は、同例におけると同様にして、イミド化樹脂を製造した。得られたイミド化樹脂は、52% のイミド化収率を有してゐるにすぎなかった。得られたイミド化樹脂についての物性評価結果を、第 1 表に示す。

第 1 表から分かるように、この発明の製造方法により得られたイミド化樹脂は、原料の共重合体より優れた耐熱性を有し、かつ、AS 樹脂に匹敵

する大巾に改善された高温安定性を示した。

これに対して、比較例より得られたイミド化樹脂の高温安定性は、原料の共重合体より優れているが、AS 樹脂に劣り、良好ではない。

なお、物性の測定方法は、耐熱性（ピカット軟化点）について JIS K-6870、分子量（重量平均）についてゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー、高温安定性（5% 重量減少温度）についてサーマル・グラビメトリック・アナリシス、高温安定性（ギャオープンテスト）については、ギャオープン中で試験片を 270℃ で 1 時間加熱して試験片の発泡の有無を重量減を測定した。

第 1 表

|                               | 原料ポリマー<br>(S/MA/MMA) | 実 施 例 |      |                           |      |      | 原料ポリマー<br>(S/MA) | 実施例<br>6 | 比 較 例 |      |      | AS 樹脂 <sup>#3</sup> |
|-------------------------------|----------------------|-------|------|---------------------------|------|------|------------------|----------|-------|------|------|---------------------|
|                               |                      | 1     | 2    | 3                         | 4    | 5    |                  |          | 1     | 2    | 3    |                     |
| 使用連続混練機                       |                      | 2軸    | 2軸   | 2軸                        | 2軸   | 2軸   |                  | 2軸       | 単軸    | 2軸   | 2軸   |                     |
| 混練温度 (℃)                      |                      | 250   | 270  | 250                       | 250  | 250  |                  | 250      | 250   | 250  | 250  |                     |
| 使用イミド化剤 <sup>#1</sup>         |                      | N     | N    | N                         | M    | N    |                  | N        | N     | N    | N    |                     |
| イミド化剤仕込モル比 <sup>#2</sup>      |                      | 1.0   | 1.0  | 1.0                       | 2.0  | 0.84 |                  | 1.0      | 1.0   | 1.0  | 1.0  |                     |
| イミド化剤圧力 (kg/cm <sup>2</sup> ) |                      | 12    | 12   | 12                        | 15   | 12   |                  | 12       | 1     | 6    | 12   |                     |
| 混練時間 (分、秒)                    |                      | 2 35  | 3 06 | 2 47                      | 2 53 | 2 53 |                  | 2 50     | 1 10  | 3 45 | 1 34 |                     |
| 触媒 (使用量、部)                    |                      | 無     | 無    | <sup>#4</sup><br>DMDA 0.5 | 無    | 無    |                  | 無        | 無     | 無    | 無    |                     |
| イミド化率 (モル%) <sup>#2</sup>     | 0                    | 9.0   | 7.9  | 9.6                       | 9.4  | 8.2  | 0                | 9.2      | 2.9   | 5.8  | 5.2  |                     |
| ピカット軟化点℃                      | 145                  | 156   | 155  | 157                       | 178  | 155  | 150              | 162      | 150   | 153  | 152  |                     |
| 分子量 (×10 <sup>4</sup> )       | 13.5                 | 12.5  | 12.3 | 12.4                      | 12.2 | 12.5 | 13.2             | 12.3     | 13.3  | 12.5 | 12.8 |                     |
| 5% 重量減少温度 (℃)                 | 310                  | 345   | 337  | 366                       | 364  | 338  | 305              | 358      | 312   | 325  | 324  |                     |
| ギャオープンテスト<br>発泡の有無            | 有                    | 無     | 無    | 無                         | 無    | 無    | 有                | 無        | 有     | 有    | 有    | 無                   |
| 重量減 (%)                       | 3.6                  | 0.9   | 0.9  | 0.9                       | 0.9  | 0.9  | 4.5              | 0.9      | 3.0   | 1.6  | 1.7  | 0.9                 |

注) #1 : N…アニリン、M…アンモニア  
 #2 : MA (無水マレイン酸) を基準として計算。  
 #3 : 三菱モンサント化成 (株) 製 SAN-C  
 #4 : N, N - ジメチルデシルアミン

〔発明の効果〕

上記の構成および作用を有するこの発明は、以下の効果を有する。

(イ) 請求項1による製造方法では、イミド化剤の量を基準としたイミド化率は殆ど100%に近く、イミド化剤の量を原料共重合体中の無水マレイン酸残基の等モル以下でも、所望のイミド化を達成することができる。

従って、未反応物を残留させることなく、耐熱性および耐高温安定性を有する高分子量のイミド化共重合体を製造することができる。

(ロ) 請求項1による製造方法では、酸素がイミド化剤の圧力で押出され、空素や不活性ガスの雰囲気下でなくても、製品の色調が悪くなることがない。得られた製品は、270℃以上の高温で長時間加熱しても発泡や重量減少、また変色などの現象は見られない。

(ハ) 請求項1による製造方法では、未反応物を低減することができ、副生物の水を主に除去すればよいので、高い真空度にする必要がなく、

経済的である。

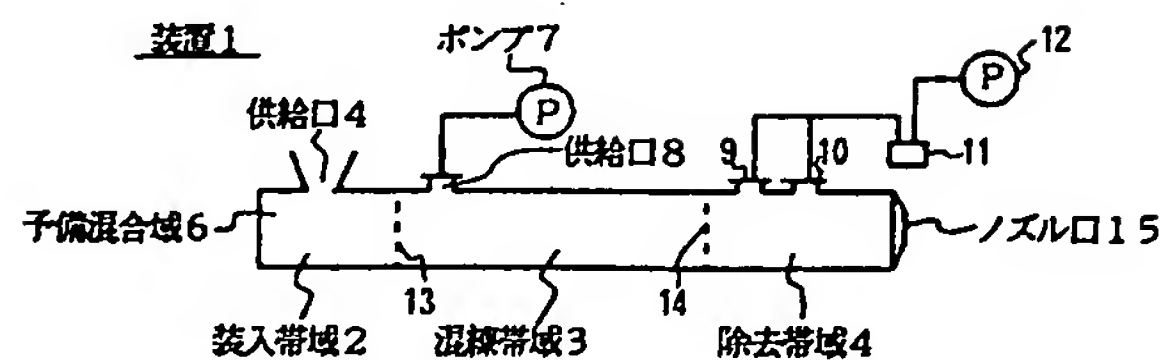
(ニ) 請求項2による製造方法では、イミド化共重合体を、非水系の1段階で連続的に製造することができ、経済的である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、この発明による製造方法に用いることができる装置例の概略図である。

1…装置、2…装入帯域、3…混練帯域、4…除去帯域、5…原料共重合体の供給口、6…予備混合域、7…ポンプ7、8…イミド化剤供給口、9、10…ベント口、11…トラップ、13、14…シールエレメント、15…ノズル口(グイ)

出願人代理人 佐 藤 一 雄



第1図